

J1017 U.S. PRO
10/046147
01/16/02

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 1月18日

H. J. Jones
Priority
2/21/02

出願番号
Application Number:

特願2001-010534

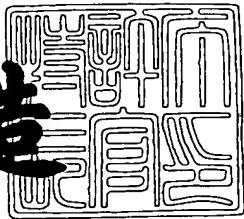
出願人
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2001年 9月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3087548

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00811

【提出日】 平成13年 1月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/13

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 市橋 光芳

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 若田 裕一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コレステリック液晶カラーフィルターの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層の各画素を形成する前または後に各画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光し、各画素の輪郭部に仕切壁を形成することを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

【請求項2】 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で各画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光して仕切壁を形成し、その後、各画素を形成することを特徴とする請求項1に記載のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

【請求項3】 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で各画素を形成し、その後各画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光して仕切壁を形成することを特徴とする請求項1に記載のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

【請求項4】 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で各画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光して仕切壁を形成し、その後、液晶層を液晶相に転移させて各画素を形成することを特徴とする請求項1に記載のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

【請求項5】 前記液晶組成物が、界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法を関し、詳しくは色分けの解像度に優れたコレステリック液晶カラーフィルターを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

コレステリック液晶カラーフィルターの製造方法としては、各種の方法があり、例えば、基板上にポリビニルアルコール、ポリイミド等からなる配向膜を形成し、この配向膜上に液晶化合物、光反応型キラル剤、重合開始剤等を含む液晶組成物を用いて1つ目の色領域の液晶層を形成する。その後、それぞれ所定の温度条件下でマスクを介して紫外線を照射して各色の領域を作製し、次に所定の温度条件下で紫外線を全面照射し、配向状態の重合固定化して色分画を行なうようになっている。

【0003】

また、基板上にポリビニルアルコール、ポリイミド等からなる配向膜を形成し、この配向膜上に液晶化合物、光反応型キラル剤、重合開始剤等を含む液晶組成物を用いて1つの色の液晶層を形成する。その後、光照射量に応じて液晶のピッチが変化させた後、配向状態の重合固定化を行ない、色分画を形成するようになっている。しかしながら、これらの方法で得られた液晶カラーフィルターにおいては、色分けの解像度に改善の余地があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、色分けの解像度を改善すべく種々検討する過程において、色分け解像度が低下する要因のひとつにパターン露光で異性化した光反応型キラル剤が液晶配向工程で液晶層の面方向に分子拡散するためであることが判明した。

【0005】

このような問題に対処するため、1) 配向温度を低温化 (100°C ~ 130°C)

から70℃程度に低温化)させる、2)液晶化合物の配向状態での重合を速やかに行なう、3)光反応型キラル剤を高分子化する、等の方法によって紫外線照射によって異性化したキラル剤の拡散を低減させ、色分画の解像度を向上させることが考えられる。

しかしながら、いずれの方法も紫外線照射によって異性化したキラル剤の拡散を遅くすることができるが、拡散を完全に抑え込むことはできない。

【0006】

本発明の目的は、紫外線照射によって異性化したキラル剤の拡散を確実に防止して色分画の解像度を向上させることができるコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記した目的は、以下の発明によって達成される。

すなわち本発明は、

<1> 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層の各画素を形成する前または後に各画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光し、各画素の輪郭部毎に仕切壁を形成することを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

<2> 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で各画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光して仕切壁を形成し、その後、各画素を形成することを特徴とする前記<1>に記載のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

<3> 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で各画素を形成し、その後各画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光して仕切壁を形成することを

特徴とする前記<1>に記載のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法

<4> 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で各画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光して仕切壁を形成し、その後、液晶層を液晶層に転移させて各画素を形成することを特徴とする前記<1>に記載のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

<5> 前記液晶組成物が、界面活性剤を含有することを特徴とする前記<1>乃至前<4>のいずれかに記載のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

<コレステリック液晶組成物>

前記コレステリック液晶組成物（以下、単に「液晶組成物」ということがある。）は、少なくとも一種のネマチック液晶化合物と少なくとも一種の光反応型キラル剤（コレステリック液晶相を形成する）を含み、さらに少なくとも一種の重合開始剤とを含有してなり、必要に応じて、バインダ樹脂、溶媒、界面活性剤、重合禁止剤、増粘剤、顔料等の色素、紫外線吸収剤、ゲル化剤等の他の成分を含んでいてもよい。

【0009】

（ネマチック液晶化合物）

ネマチック液晶化合物としては、その屈折率異方性 Δn が0.10～0.40の液晶化合物、高分子液晶化合物、液晶分子の末端に重合性基若しくは架橋性基が導入された重合性液晶化合物の中から適宜選択することができる。ネマチック液晶化合物は、溶融時の液晶状態にある間に、例えば、ラビング処理等の配向処理を施した配向基板を用いる等により配向させ、そのまま冷却、重合硬化等して固定化させることにより固相として使用することができる。即ち、液晶化合物は

、配向状態で効率よく重合させるとその反応性が極めて高いため、強靭な膜を形成することができる。

【0010】

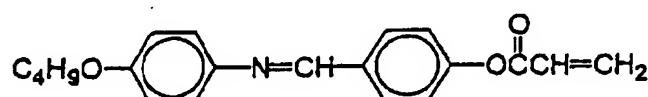
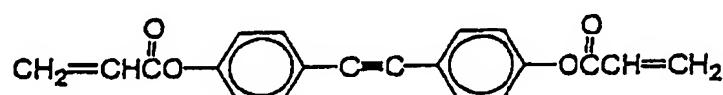
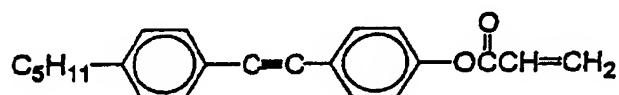
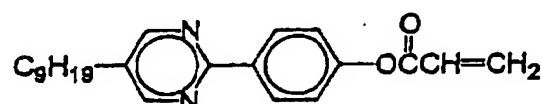
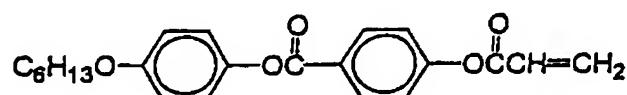
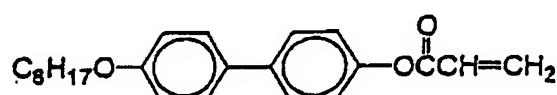
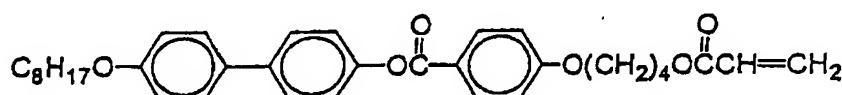
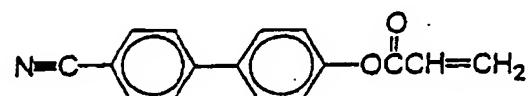
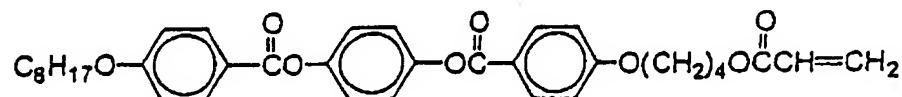
前記ネマチック液晶化合物としては、例えば、紫外線に感応して重合硬化するUV硬化型の官能基（例えば、アクリレート基等）がコレステリック液晶性化合物の分子内に導入された液晶化合物などが好適に挙げられる。これに紫外線照射して固めれば、120℃以下の低温で膜強度の高いカラーフィルタの作製が可能である。

【0011】

前記、ネマチック液晶化合物の具体例としては、下記化合物を挙げることができる。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

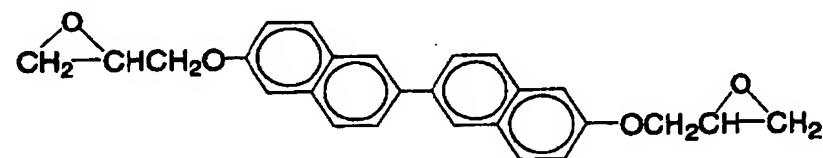
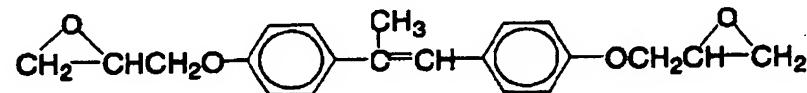
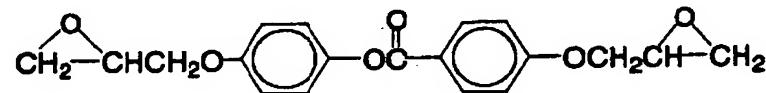
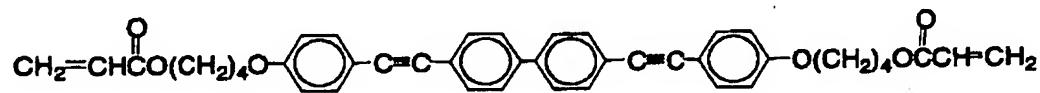
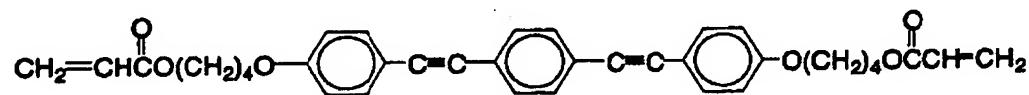
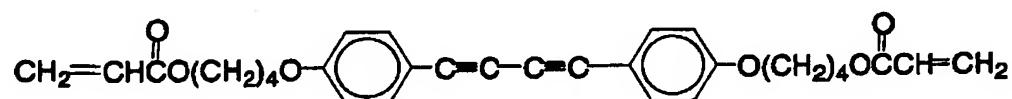
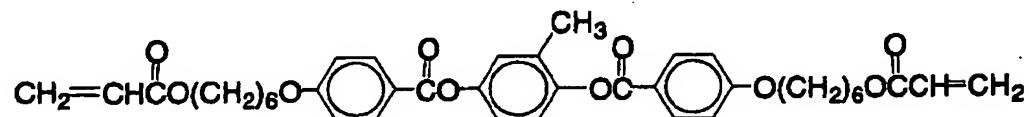
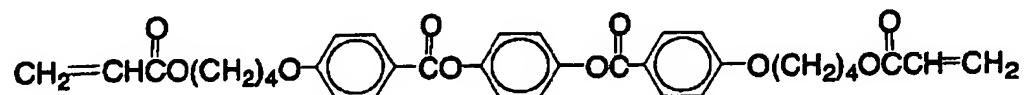
【0012】

【化1】



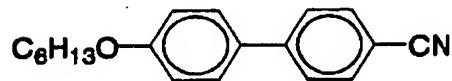
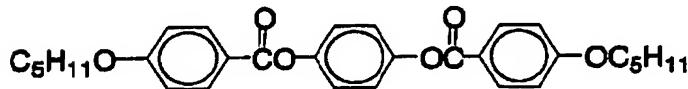
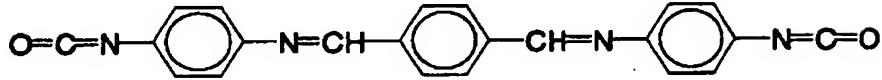
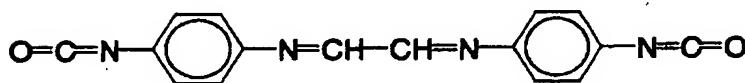
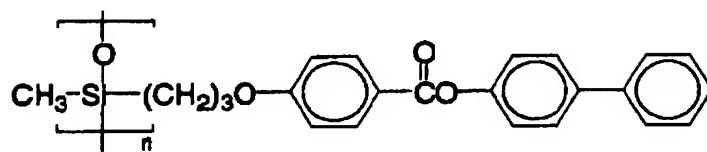
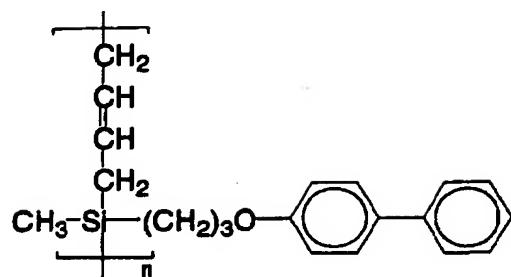
【0013】

【化2】



【0014】

【化3】



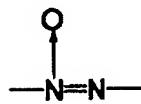
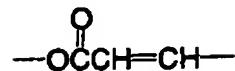
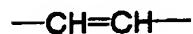
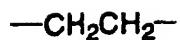
【0015】

前記式中、nは、1～1000の整数を表す。

前記各例示化合物においては、その側鎖連結基が以下の構造に変わったものも同様に好適なものとして挙げることができる。

【0016】

【化4】



【0017】

上記のうち、ネマチック液晶化合物としては、硬化性に優れ、層の耐熱性を確保しうる観点からは、分子内に重合性基あるいは架橋性基を有する化合物が好ましい。

【0018】

ネマチック液晶化合物の含有量としては、液晶組成物の固形分重量に対して、30～98重量%が好ましく、50～95重量%がより好ましい。前記含有量が、30重量%未満であると、配向が不十分となり所望の選択反射色が得られないことがある。

【0019】

(光反応型キラル剤)

前記光反応型キラル剤は、コレステリック液晶組成物に誘起する螺旋ピッチを光照射（紫外線～可視光線～赤外線）によって変化させうる化合物であり、この

ため必要な部位（分子構造単位）として、キラル部位と光の照射によって構造変化を生じる部位とを有する。これらの部位は、1分子中に含有されているものが好ましい。

本発明においては、前記光反応型キラル剤の他、捻れ性の温度依存性が大きいキラル化合物など、光反応しないキラル化合物を併用することもできる。

【0020】

キラル化合物は、パターニング感度を向上させるためにその光感応ピーク波長が重合開始剤の光感応ピーク波長よりも長波長側にあるものが好ましい。

また、キラル化合物は、コレステリック液晶組成物の螺旋構造を誘起する力が大きいものが好ましく、このためにはキラル部位を分子の中心に位置させ、その周囲をリジットな構造とすることが好ましく、分子量は300以上が好ましい。光照射による螺旋構造の誘起力を大きくするためには、光照射による構造変化の度合いの大きいものを使用し、キラル部位と光照射による構造変化を生じる部位を近接させることが好ましい。

【0021】

さらにネマチック液晶化合物への溶解性の高いキラル化合物が好ましく、その溶解度パラメータSP値が、液晶性の重合性モノマーに近似するものがより好ましい。また、キラル化合物の構造を重合性の結合基が1以上導入された構造にすると、形成された液晶組成物膜（カラーフィルタ）の耐熱性を向上させることができる。

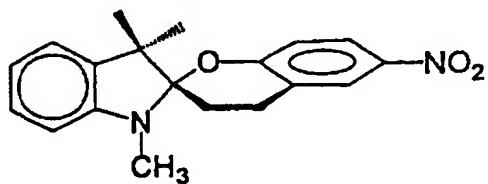
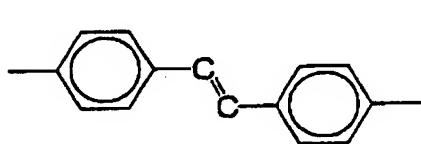
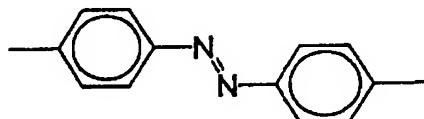
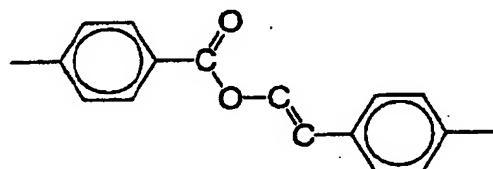
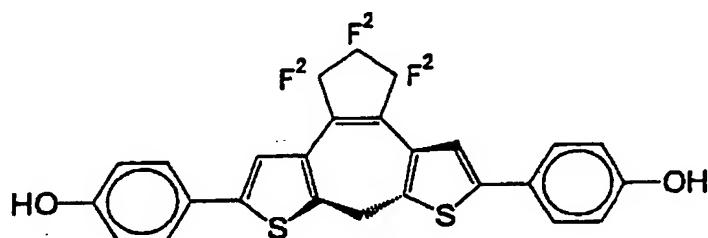
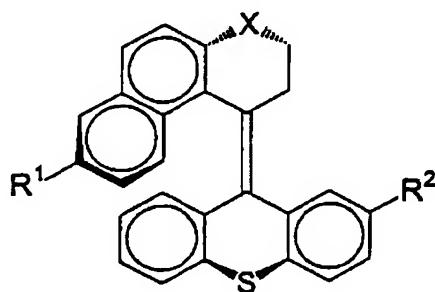
【0022】

光照射により、構造変化する光反応部分の構造例としては、フォトクロミック化合物（内田欣吾、入江正浩著、化学工業、vol. 64, p. 640, 1999、内田欣吾、入江正浩著、ファインケミカル、vol. 28 (9), p. 15, 1999）等に記載のものが挙げられる。

以下、具体例を示すが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0023】

【化5】



【0024】

式中、R¹、R²は、アルキル基、アルコキシ基、アニケニル基、アクリロイルオキシ基を表す。

【0025】

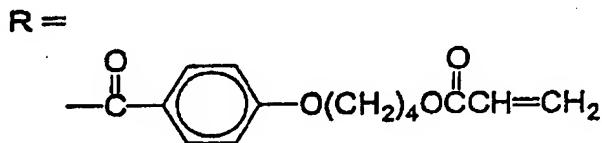
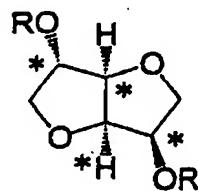
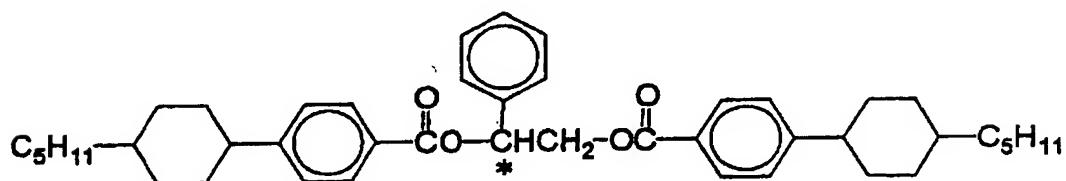
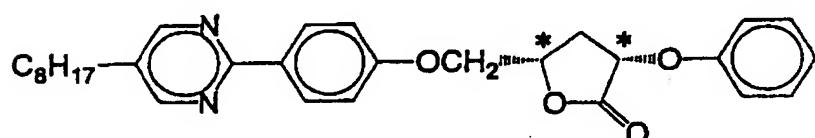
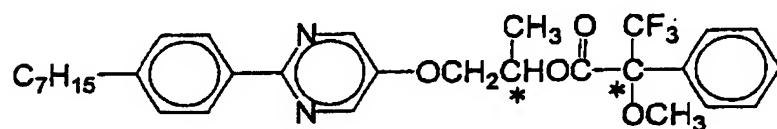
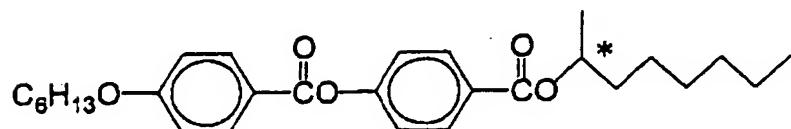
キラル部位としては、光照射によって、分解や付加反応、異性化、2量化反応等が起こり、不可逆的に構造変化をするものであってもよい。

さらに、キラル部位としては、例えば、以下に例示する化合物の*印を付した

炭素原子のような、4つの結合にそれぞれ異なった基が結合した不斉炭素等が相当する（液晶の化学、No.22、野平博之、化学総説、p.73、1994）。

【0026】

【化 6】

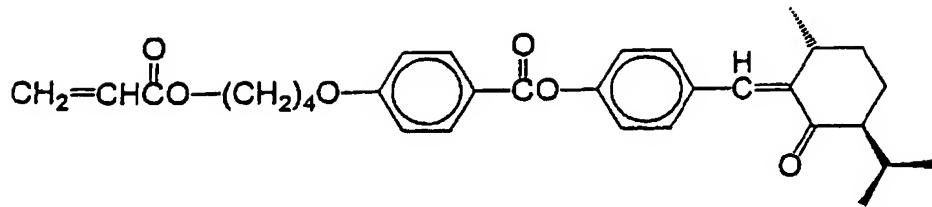


[0027]

また、キラル部位と光異性化部を併せ持つ光反応型キラル剤としては、下記化合物を一例として挙げることができる。

[0028]

【化7】



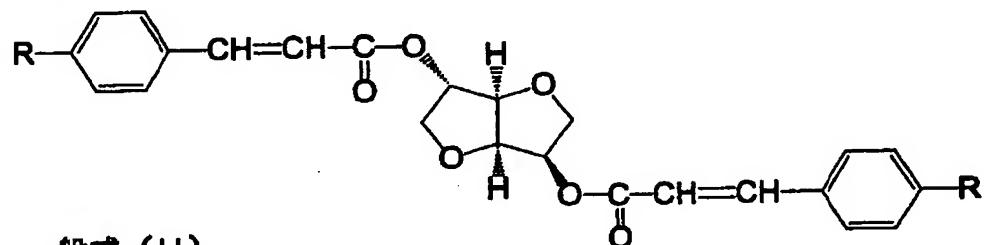
【0029】

また、下記一般式（I）又は（II）で表される光反応型キラル化合物も好適に挙げられる。

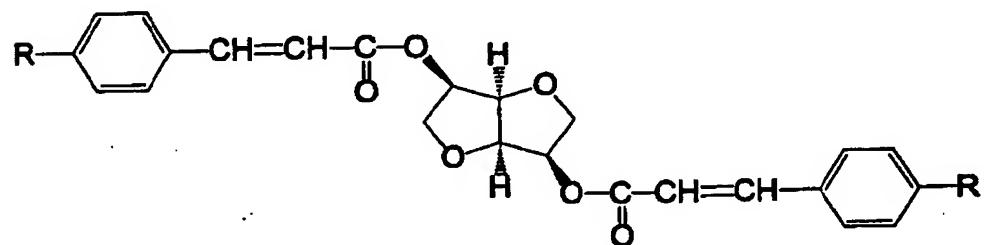
【0030】

【化8】

一般式（I）



一般式（II）



【0031】

前記一般式（I）及び（II）中、Rは、水素原子、炭素数1～15のアルコキシ基、総炭素数3～15のアクリロイルオキシアルキルオキシ基、総炭素数4～15のメタクリロイルオキシアルキルオキシ基を表す。

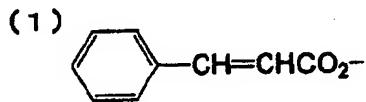
【0032】

以下、前記一般式（I）で表される化合物の具体例として、R基の例示（例示

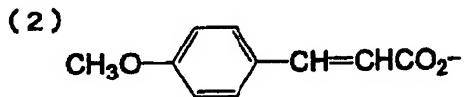
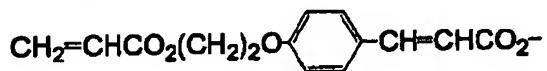
化合物(1)～(15)を示すが、本発明においてはこれらに制限されるものではない。

【0033】

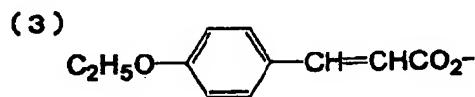
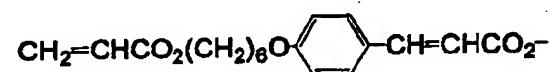
【化9】



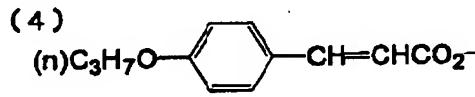
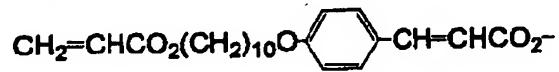
(11)



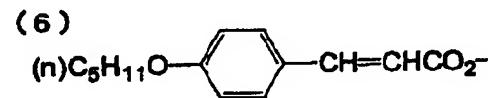
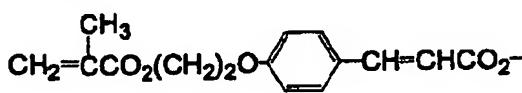
(12)



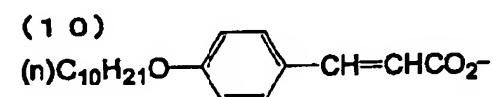
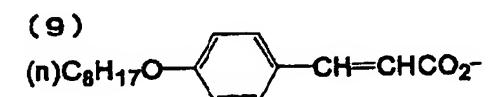
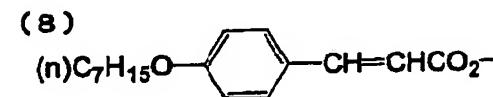
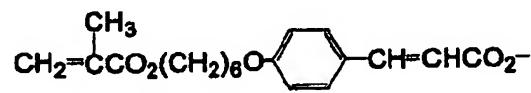
(13)



(14)



(15)



【0034】

コレステリック液晶組成物中におけるキラル化合物の全含有量としては、特に制限はなく適宜選択できるが、2～30重量%程度が好ましい。

【0035】

(重合開始剤)

光照射による液晶の捻れ力を変化させた後の螺旋構造を固定化し、固定化後の液晶組成物の強度をより向上する場合に、不飽和結合による重合反応を促進する目的で、光重合開始剤を添加することもできる。即ち、所望の螺旋構造を形成した後、該構造を変化させることなく、色純度の高い選択反射色を得るには、液晶組成物の重合硬化反応が迅速であることが好ましい。

【0036】

前記光重合開始剤としては、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、p-メトキシフェニル-2, 4-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ブロキシスチリル)-5-トリクロロメチル1, 3, 4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9, 10-ジメチルベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラーズケトン、ヘキサアリールビイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン/アミン等が挙げられる。

【0037】

前記光重合開始剤の添加量としては、液晶組成物の固形分重量に対して、0.1~2.0重量%が好ましく、0.5~5重量%がより好ましい。前記添加量が、0.1重量%未満であると、光照射時の硬化効率が低いため長時間を要することがあり、2.0重量%を越えると、紫外線領域から可視光領域での光透過率が劣ることがある。

【0038】

(重合性モノマー)

コレステリック液晶組成物には、重合性モノマーを併用してもよい。該重合性モノマーを併用すると、光照射による液晶の捻れ力を変化させて選択反射波長の分布を形成(パターニング)した後、その螺旋構造(選択反射性)を固定化し、固定化後の液晶組成物の強度をより向上させることができる。但し、前記コレステリック液晶性化合物が同一分子内に不飽和結合を有する場合には、必ずしも添加する必要はない。

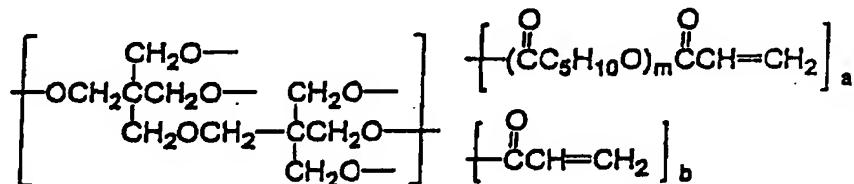
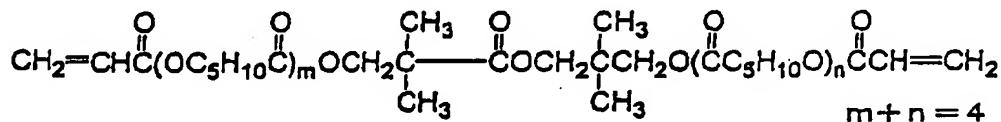
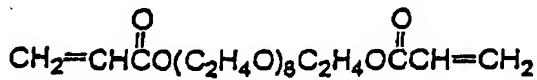
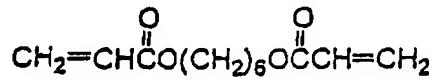
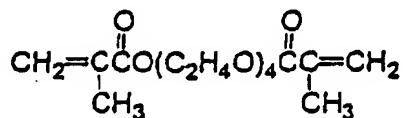
【0039】

前記重合性モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和結合を持つモノマー等が挙げられ、具体的には、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能モノマーが挙げられる。

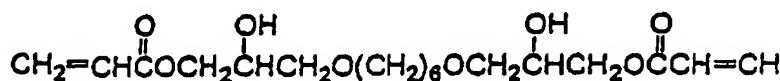
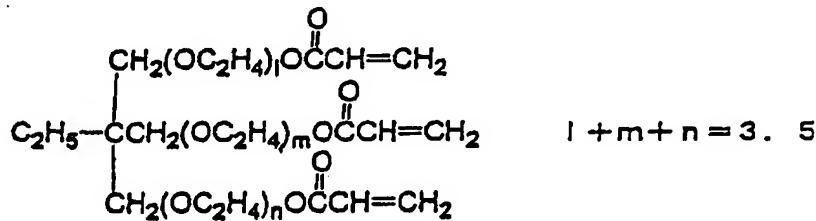
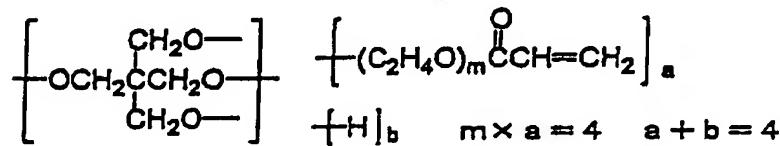
前記エチレン性不飽和結合を持つモノマーの具体例としては、以下に示す化合物を挙げることができる、但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0040】

【化10】



A : $m=1$, $a=6$, $b=0$
 B : $m=2$, $a=6$, $b=0$



【0041】

前記重合性モノマーの添加量としては、液晶組成物の固形分重量に対して、0.5～5.0重量%が好ましい。前記添加量が、0.5重量%未満であると、十分

な硬化性を得ることができないことがあり、50重量%を越えると、液晶分子の配向を阻害し、十分な発色が得られないことがある。

【0042】

(他の成分)

更に、他の成分として、バインダー樹脂、溶媒、界面活性剤、重合禁止剤、増粘剤、色素、顔料、紫外線吸収剤、ゲル化剤等を添加することもできる。

該他の成分としては、紫外線硬化により硬化したカラーフィルタ膜の強度に影響するので、コレステリック液晶性化合物との相溶性に優れるものが好ましい。

【0043】

また、これらの成分が硬化されたカラーフィルタ膜中で移動可能であると、遊離した成分が膜強度を低下させ、カラーフィルタの諸特性にも変化を生じさせる。したがって、添加する他の成分としては、コレステリック液晶性化合物に導入された重合性の官能基と同系統の官能基を持つ成分を使用することが好ましい。即ち、他の成分が膜中で遊離せずに重合硬化により液晶性化合物中に固定化されるので、膜強度、諸特性が阻害されることもない。

【0044】

前記バインダー樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン化合物、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース等のセルロース樹脂、側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、ポリビニルフルマール、ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載のメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0045】

アクリル酸アルキルエステルのホモポリマー及びメタアクリル酸アルキルエステルのホモポリマーも挙げられ、これらについては、アルキル基がメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i s o -ブチル基、n-ヘキシル基、

シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基等のものを挙げることができる。

その他、水酸基を有するポリマーに酸無水物を添加させたもの、ベンジル(メタ)アクリレート／(メタアクリル酸のホモポリマータ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／他のモノマーの多元共重合体等が挙げられる。

【0046】

上記の中でも、パターニング後のアルカリ現像性、及び量産性の観点からは、カルボキシル基を含むバインダー樹脂が好ましい。基板上に液晶層を形成(塗布、転写等)する場合、塗布液状に調製するコレステリック液晶組成物にバインダー成分として、カルボキシル基を含むバインダー樹脂を用いると、アルカリ現像が可能であり、光照射後にアルカリ現像することによって簡易にパターニングを行うことができる。

【0047】

液晶組成物中におけるバインダー樹脂の含有量としては、0～50重量%が好ましく、0～30重量%がより好ましい。前記含有量が50重量%を超えると、コレステリック液晶性化合物の配向が不十分となることがある。

【0048】

更に、以下の成分を添加できる。

本発明においては、特に界面活性剤を併用することが好ましく、例えば、塗布性状のコレステリック液晶相を塗布し、液晶層を形成する場合、層表面に空気界面における液晶分子の配向状態を立体的に制御でき、特にコレステリック液晶相の場合には、より色純度の高い選択反射波長を得ることができる。

本発明の液晶組成物においては、選択反射する色相の色純度をより向上させる観点から、光反応性キラル剤及びネマチック液晶化合物と共に界面活性剤を併用することが好ましい。具体的には、ノニオン系の界面活性剤が好ましく、公知のノニオン系界面活性剤の中から適宜選択して使用することができる。

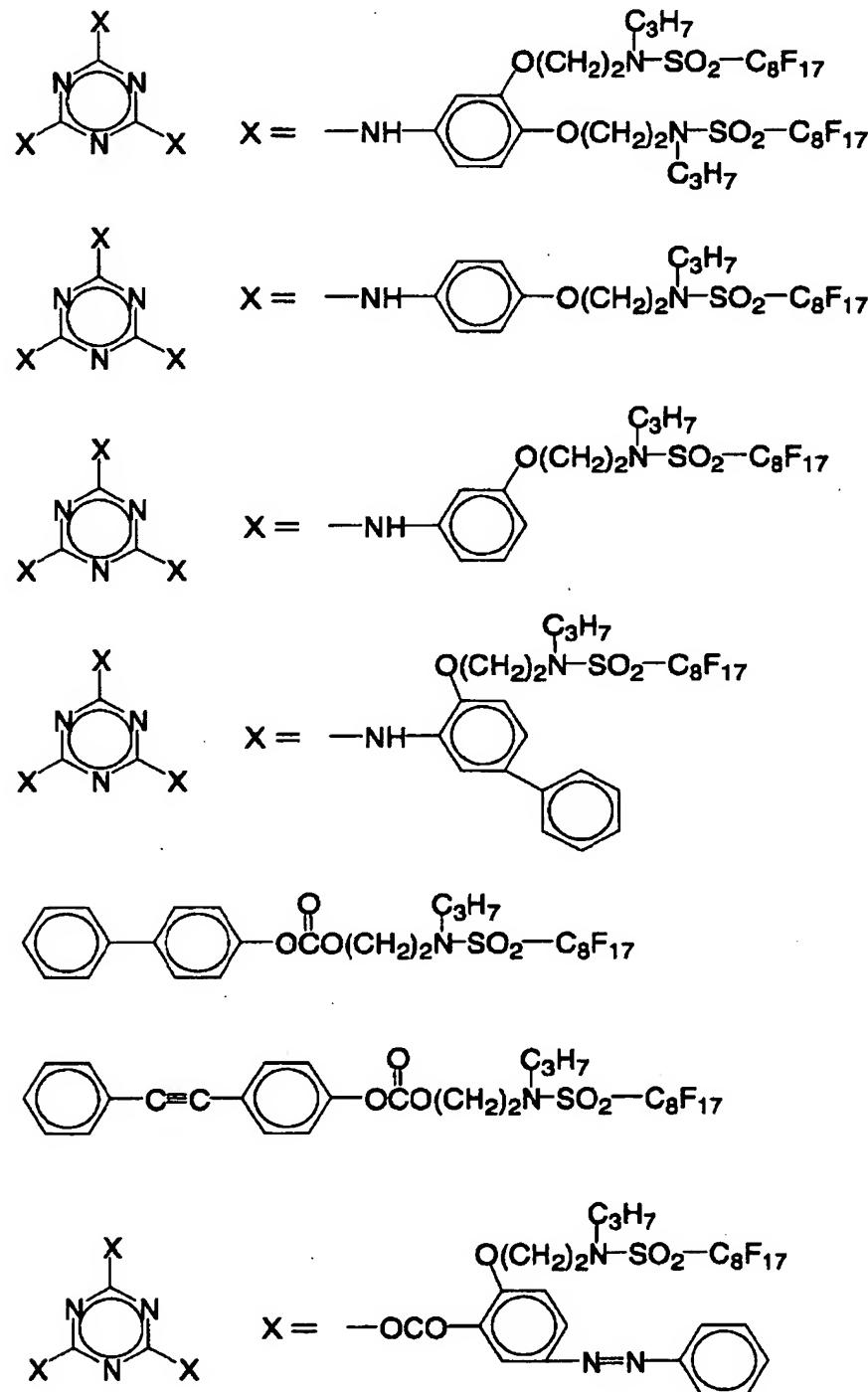
【0049】

界面活性剤の液晶層中における含有量は、0.001～5質量%が好ましく、より好ましくは0.05～1質量%である。

なお、液晶層の前記のような機能をより発揮させるためには、下記に示す界面活性剤を液晶組成物に含有させることが好ましい。

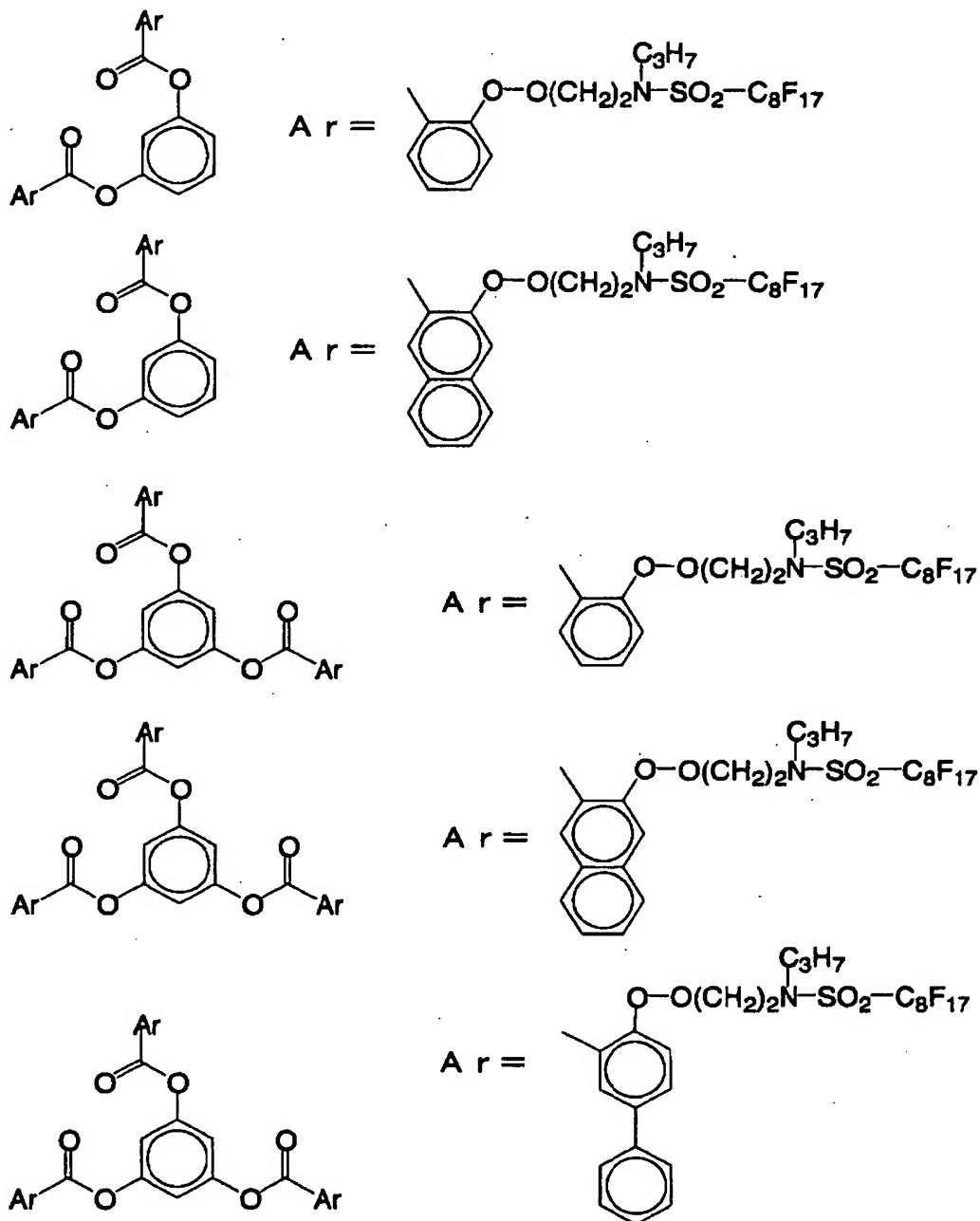
【0050】

【化11】



【0051】

【化12】



【0052】

前記重合禁止剤は、保存性の向上の目的で添加され得る。例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ベンゾキノン、及びこれらの誘導体等が挙げられる。該重合禁止剤の添加量としては、前記重合性

モノマーに対して0～10重量%が好ましく、0～5重量%がより好ましい。

【0053】

バインダ樹脂を除く前記他の成分の含有量としては、コレステリック液晶組成物の全固形分重量に対して、10重量%以下であることが好ましい。前記含有量が10重量%を超えると、紫外線硬化により硬化したカラーフィルタ膜の強度を低下させことがある。

【0054】

コレステリック液晶相（液晶組成物）は、前記各成分を適当な溶媒に溶解、分散して調製でき、これを任意の形状に成形し、あるいは支持体等の上に形成して用いることができる。ここで、前記溶媒としては、例えば、2-ブタノン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム等が挙げられる。

【0055】

＜コレステリック液晶カラーフィルタの製造方法＞

本発明のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法は、ネマチック液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層の画素を形成する前または後に各画素の輪郭部に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光し、各画素の輪郭部に仕切壁を形成することを特徴とする。

【0056】

本発明のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法の好ましい実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1において、10はLCD基板、12は配向膜、14は液晶層、16は仕切壁形成用マスク（単にマスクともいう）、18は仕切壁、20は画素（色分画）をそれぞれ示している。

図1（A）に示すように配向層12を形成されたLCD基板10を形成する工程と、図1（B）に示すように配向膜12面上に液晶層14を形成する工程を有する。次に本発明のコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法には、（1）液晶層の各画素の輪郭部に相当する領域に予め仕切壁を形成した後、各画素を形成する態様と、（2）液晶層の各画素を形成した後に仕切壁を形成する態様と

、がある。

(1) の態様の場合、液晶層がアモルファスの固体状態または微結晶状態で仕切壁を形成し、その後、各画素を形成することが望ましい。仕切壁を形成する際に液晶層をアモルファスの固体状態または微結晶状態としておくと、パターニング用マスクへの液晶物質の付着防止の点で好ましい。また、液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で仕切壁を形成し、その後、液晶層を液晶相に転移させて各画素を形成することも望ましい。各画素を形成する際には既に仕切壁が形成されているため、その後、液晶層を液晶相に転移させると、捻れ性の温度依存性が高いキラル化合物等を用いる場合に螺旋ピッチを変化させる機能が向上し、かつ、仕切壁によってキラル剤の拡散も防止でき、色分けの解像度に優れたコレステリック液晶カラーフィルターを提供することができる。

【0057】

(2) の態様の場合、液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で各画素を形成し、その後各画素の輪郭部に相当する部分に仕切壁を形成することが望ましい。各画素を形成する際に、液晶層をアモルファスな固体状態または微結晶状態にしておくと、画素形成時における光反応型キラル剤の拡散を抑制でき、その後、仕切壁を形成することによって光反応型キラル剤の拡散を確実に防止することができる。

【0058】

次に図面を基に本発明の好ましい実施の形態を説明するが、図1は前記した(2)の態様を示す。

以下、(1)及び(2)に共通の工程について説明し、それぞれの態様【(1)及び(2)の態様】を説明する。

【0059】

〈液晶層の形成〉

基板上に液晶層を形成する方法としては、仮支持体上に塗布液状の液晶組成物を設け、液晶層を少なくとも有する転写材料を用いて基板上に転写する工程を有する方法と、基板上に直接コレステリック液晶組成物を塗布する工程と、を有する方法と、がある。

—仮支持体上に塗布液状の液晶組成物を設け、液晶層を少なくとも有する転写材料を用いる工程—

前記塗布液状の液晶組成物は、各成分を適當な溶媒に溶解、分散して調製できる。ここで、前記溶媒としては、例えば、2-ブタノン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム等が挙げられる。

前記液晶層と仮支持体との間には、被転写体上に異物等がある場合など、転写時における密着性を確保する観点から、熱可塑性樹脂等を含んでなるクッション層を設けることもでき、該クッション層等の表面には、ラビング処理等の配向処理（配向処理工程）を施すことも好ましい。

【0060】

次に転写材料は基板上にラミネートされる。前記基板のほか、基板上に受像層を有する受像材料を用いてもよい。基板上に直接液晶組成物を塗布形成してもよいが、材料ロス及びコストの点でこの転写による方法が好ましい。その後、基板から仮支持体を剥離して、該基板上にコレステリック液晶層を形成する。液晶層は、更に積層して複数層より構成することもできる。

【0061】

—カラーフィルタを構成する基板上に直接液晶組成物を設けて液晶層を形成する工程—

ここで、液晶層は、上記同様に塗布液状に調製した液晶組成物をバーコーターやスピンドルコーター等を用いた公知の塗布方法により塗布形成することができる（塗布工程）。

また、前記コレステリック液晶層と仮支持体との間には、上記同様の配向膜が形成されていてもよい。該配向膜等の表面には、ラビング処理等の配向処理（配向処理工程）を施すことも好ましい。

【0062】

—仕切壁形成工程—

この仕切壁形成工程は、前記した（1）及び（2）の態様があるが、いずれも図1（C）に示すような仕切壁の平面形状に相当する領域のみ開口された仕切壁形成用マスク16を用い、前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光す

る。ここで、光反応型キラル剤の分光感度と重合開始剤の分光感度との関係において、通常、重合開始剤の分光感度は、光反応型キラル剤に較べて短波側にある。したがって、この重合開始剤の分光感度に相当する紫外線光をマスクを介して露光すると仕切壁に相当する領域の液晶層のみが重合して固定され、図1 (D) に示すような仕切壁18が形成される。

仕切壁形成工程における光の照度（照射強度）には特に制限はなく、重合開始剤の感光波長が十分得られるように、使用する材料に応じて適宜選択できる。前記光の照射に用いる光源としては、エネルギーが高く、液晶化合物の構造変化及び重合反応が迅速に行える点で、紫外線を発する光源が好ましく、例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、Hg-Xeランプ等が挙げられる。また、光量可変機能を備えることが好ましい。

なお、(1)の態様ではこの仕切壁が形成された後、以下に詳述する画素を形成を行ない、(2)の態様では、以下に詳述する画素の形成を行なう前に仕切壁を形成する。

【0063】

—画素形成工程—

コレステリック液晶層を100°C前後に加熱しながら、露光マスクを介して画像様に照度^{v1}の紫外線を照射し選択反射色を示す画素パターン（色分画）を形成する。

露光工程では、液晶化合物のパターニング及び固定化（重合硬化）のいずれも光の照射によって行うこともできる。即ち、光反応型キラル剤が高感度に感応しうる波長の第一の光により画像様に露光してパターニング工程【図1 (C)】、重合開始剤が高感度に感応しうる第二の光により光重合させて硬化し、所望の選択反射色に液晶化合物の螺旋構造を固定化する工程【図1 (D)】とによって、コレステリック液晶カラーフィルターが得られる。

【0064】

前記第一の光が液晶組成物に照射されると、その照度に応じて、共存する光反応型キラル剤が感応して液晶化合物の螺旋構造が変化し、この構造変化により異なる選択反射色を示し画像様のパターンが形成される。従って、所望の領域ごと

に照射強度を変えて光照射すれば、照射強度に対応して複数色を呈し、例えば、画像様に光透過率を変えて作成された露光用マスク【図1(D)】を介して露光することにより、一回の光照射によって画像を、即ち異なる選択反射をする有色領域を同時形成することができる。これに更に、第二の光を照射して硬化(固定化)させることにより液晶カラーフィルターを作製できる。

【0065】

前記第一の光の波長としては、光反応型キラル剤の光感応波長域、特に光感応ピーク波長に近接する波長に設定することが、十分なパターニング感度が得られる点で好ましい。また、第二の光の波長としては、重合開始剤の光感応波長域、特に光感応ピーク波長に近接する波長に設定することが、十分な光重合感度が得られる点で好ましい。

【0066】

また、第一及び第二の光の照度(照射強度)には特に制限はなく、パターニング時及び重合硬化時の光感度が十分得られるように、使用する材料に応じて適宜選択できる。前記第一及び第二の光の照射に用いる光源としては、エネルギーが高く、液晶化合物の構造変化及び重合反応が迅速に行える点で、紫外線を発する光源が好ましく、例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、Hg-Xeランプ等が挙げられる。また、光量可変機能を備えることが好ましい。

前記固定化工程の後、アルカリ現像処理して不要な液晶層等を除去する。

【0067】

前記仕切壁を形成した後、各色分画(パターニング)を行なう場合、露光によるパターニング時に光反応型キラル剤が光異性化するが、これらの光異性化したキラル剤は、仕切壁によってそれぞれ各々の色分画内に閉じ込められた状態であるため配向工程で拡散することができなく、光異性化したキラル剤の拡散による色分け解像度の低下を防止することができる。

各色分画(パターニング)を行なった後、前記仕切壁を形成した場合、露光によるパターニング時に光反応型キラル剤が光異性化するが、その後に形成される仕切壁によって光異性化したキラル剤が配向工程で拡散されることを防止することができる結果、光異性化したキラル剤の拡散による色分け解像度の低下を防止

することができる。

【0068】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例1

(感光性転写材料の製造)

仮支持体である厚さ 75 μ m のポリエチレンテレフタレートベースフィルム上に、熱可塑性樹脂層用塗布液として下の処方にて調液した塗布液をスピンドルコーターにて塗布し、100°C のオーブンにて 2 分間乾燥して 15 μ m 厚の熱可塑性樹脂層を得る。

(熱可塑性樹脂層用塗布液処方)

・スチレン／アクリル酸共重合体	15 重量部
(共重合比率 60 / 40、重量平均分子量 8000)	
・2, 2-ビス(4-(メタクリロキシ)ポリエトキシ)	
フェニルプロパン)	7 重量部
・フッ素系界面活性剤	1.5 重量部
(F-176PF、大日本インキ(株)製)	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	2.8 重量部
・メチルエチルケトン	2.7 重量部

次に該熱可塑性樹脂層の上に、中間層用塗布液として下記処方にて調液した塗布液をスピンドルコーターにて塗布し、100°C のオーブンにて 2 分間乾燥して熱可塑性樹脂層の上に 1.6 μ m 厚の中間層を形成した。さらに該中間層表面をナイロン布にてラビング処理を行った。

【0069】

(中間層用塗布液処方)

・ポリビニルアルコール	15 重量部
(PVA205 クラレ(株)製)	
・ポリビニルピロリドン	6 重量部

(PVP-K30 後協産業)

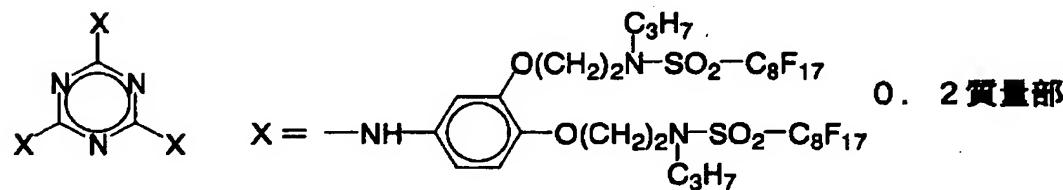
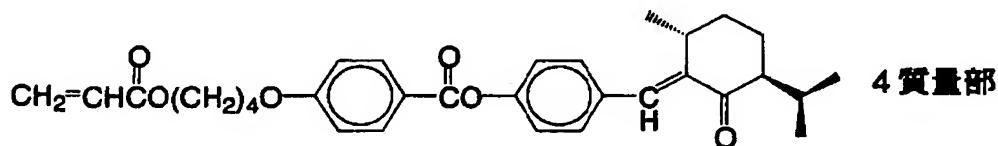
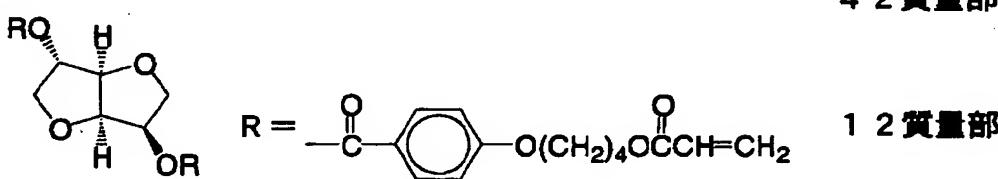
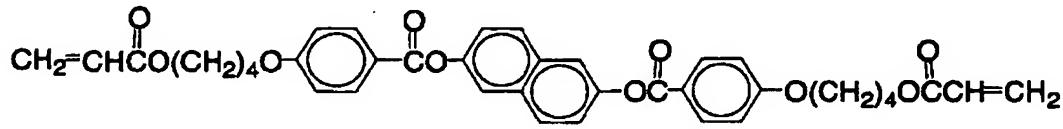
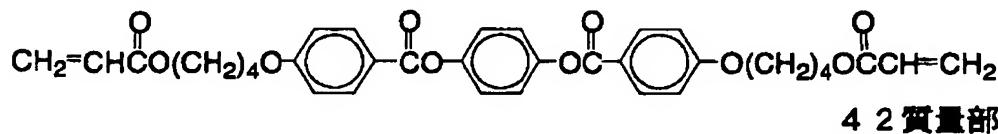
- ・メタノール 173重量部
- ・イオン交換水 211重量部

ついで感光性液晶層用塗布液として、つぎの処方にて調製した各塗布液をスピンコーダーにて塗布し、100°Cのオーブンにて2分間乾燥し、感光性液晶層を形成し、カバーフィルムとして12μm厚のポリプロピレンフィルムを該感光性液晶層上に室温でラミネートし、ベースフィルム上に熱可塑性樹脂層、中間層、感光性液晶層がこの順に積層された感光性転写材料を得た。

【0070】

【化13】

(感光性樹脂層用塗布液の処方)



クロロフォルム 400 質量部

【0071】

(カラーフィルターの製造)

カラーフィルターの製造方法について説明する。

(1) フィルター基板の準備

ガラス基板上にポリイミド配向膜塗布液をスピンドルコーターにて塗布し、100°Cのオーブンで5分間乾燥した後、250°Cのオーブンで1時間焼成して、配向膜を設け、さらにその表面をラビングして配向処理して、配向膜付きガラス基板を得た。

【0072】

(2) フィルター層の形成

感光性転写シートからカバーフィルムを除去し、前記配向膜を備えたガラス基板の配向膜面と、感光性転写シートの感光性液晶層が接するように重ね合わせ、ラミネータ（大成ラミネータ（株）製のファーストラミネータ8B-550-80）を用いて2kg/m²の加圧、130°Cのローラー温度、0.2m/minの送り条件で貼り合わせた。そしてポリエチレンテレフタレートの仮支持体を、熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、仮支持体を除去した。

【0073】

(3) 仕切壁の形成

このガラス基板を室温で、つまり感光性液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で、各画素の輪郭部に相当する部分に幅10μmで紫外線照射を行った。紫外線照射は超高压水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギーは100mJ/cm²であった。さらに、紫外線照射時の迷光による画素部の感光性液晶層の感光を避けるために、光反応型キラル剤の感光感度ピーク波長から遠く且つ重合開始剤の感光感度ピーク波長に近い波長を使用して露光することが好ましい。本実施例の感光性液晶層の場合は、この目的のために310nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して露光することが好ましい。

【0074】

(4) カラーフィルター潜像の形成

続いて、このガラス基板に対して、室温で、透過率が3段階に異なり（0%、20%、92%）それぞれの領域が、赤色画素用、緑色画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスクと365nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、超高压水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギーは青色画素用に対して、300mJ/cm²であった。

【0075】

(5) 発色

フォトマスクを取り除き、ホットプレート上にて120℃の温度で3分間保持して、感光性樹脂層を発色させた。

【0076】

(6) 固定

次にホットプレート上にて100℃の温度で1分間保持して、310nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、同じ超高圧水銀灯にて、全面露光（照射エネルギー300mJ/cm²）を行って重合硬化を行った。次いで所定の処理液（T-PD2：富士写真フィルム（株）製）を用いて、熱可塑性樹脂層と中間層を除去した。

さらにフィルター部の硬化を進めるために、200℃のオーブンで10分間焼成し、赤色画素、緑色画素、青色画素パターンが設けられたカラーフィルター基板を得た。

このフィルターを光学顕微鏡を用いて観察したところ、壁部には着色が無く、また隣接する画素間の色の混じりは発生していないことが確認できた。

【0077】

実施例2

実施例1の「（カラーフィルターの製造）の（2）フィルター層の形成」までは同じ。

(3) カラーフィルター潜像の形成

続いて、このガラス基板に対して、室温で、つまり感光性液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で、透過率が3段階に異なり（0%、20%、92%）それぞれの領域が、赤色画素用、緑色画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスクと365nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、超高圧水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギーは青色画素用に対して、300mJ/cm²であった。

【0078】

(4) 仕切壁の形成

このガラス基板を室温で、各画素の輪郭部に相当する部分に幅 $10 \mu\text{m}$ で紫外線照射を行った。紫外線照射は 310 nm に透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して超高压水銀灯を用いて、露光を行った。照射エネルギーは 100 mJ/cm^2 であった。

【0079】

(5) 発色

フォトマスクを取り除き、ホットプレート上にて 120°C の温度で 3 分間保持して、感光性樹脂層を発色させた。

【0080】

(6) 固定

次に、ホットプレート上にて 100°C の温度で 1 分間保持して、 310 nm に透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、同じ超高压水銀灯にて、全面露光（照射エネルギー 300 mJ/cm^2 ）を行って重合硬化を行った。次いで所定の処理液（T-PD2：富士写真フィルム（株）製）を用いて、熱可塑性樹脂層と中間層を除去した。

さらにフィルター部の硬化を進めるために、 200°C のオーブンで 10 分間焼成し、赤色画素、緑色画素、青色画素パターンが設けられたカラーフィルター基板を得た。

このフィルターを光学顕微鏡を用いて観察したところ、壁部には着色が無く、また隣接する画素間の色の混じりは発生していないことが確認できた。

【0081】

実施例3

「（カラーフィルターの製造）の（3）壁の形成」までは時と同じである。

(4) 発色とパターニング

続いて、このガラス基板をホットプレート上にて 120°C の温度で 3 分間保持して、感光性樹脂層を液晶相へ転移させた。次に透過率が 3 段階に異なり（0%、20%、92%）それぞれの領域が、赤色画素用、緑色画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスクと 365 nm に透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、超高压水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギーは青色画

素用に対して、 300mJ/cm^2 であった。

【0082】

(5) 固定

次に、フォトマスクを取り除きこれをホットプレート上にて 100°C の温度で1分間保持して、 310nm に透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、同じ超高压水銀灯にて、全面露光（照射エネルギー 300mJ/cm^2 ）を行って重合硬化を行った。次いで所定の処理液（T-PD2：富士写真フィルム（株）製）を用いて、熱可塑性樹脂層と中間層を除去した。

さらにフィルター部の硬化を進めるために、 200°C のオーブンで10分間焼成し、赤色画素、緑色画素、青色画素パターンが設けられたカラーフィルター基板を得た。

このフィルターを光学顕微鏡を用いて観察したところ、壁部には着色が無く、また隣接する画素間の色の混じりは発生していないことが確認できた。

【0083】

実施例4～6は感光液晶層の形成をスピンドルコートで直接基板上に塗布して行った。

【0084】

実施例4

(1) フィルター基板の準備

ガラス基板上にポリイミド配向膜塗布液をスピンドルコーターにて塗布し、 100°C のオーブンで5分間乾燥した後、 250°C のオーブンで1時間焼成して、配向膜を設け、さらにその表面をラビングして配向処理して、配向膜付きガラス基板を得た。（2）フィルター層の形成 実施例1で用いた感光性樹脂層用塗布液をスピンドルコーターにて塗布し、 100°C のオーブンにて2分間乾燥した。

【0085】

(3) 仕切壁の形成

このガラス基板を室温で、つまり感光性液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で、各画素の輪郭部に相当する部分に幅 $10\mu\text{m}$ で紫外線照射を行った。紫外線照射は超高压水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギーは 500

mJ/cm^2 であった。この操作を窒素雰囲気下で行うことにより、より低照度の照射エネルギーで仕切壁を形成できる。さらに、紫外線照射時の迷光による画素部の感光性液晶層の感光を避けるために、光反応型キラル剤の感光感度ピーク波長から遠く且つ重合開始剤の感光感度ピーク波長に近い波長を使用して露光することが好ましい。本実施例の感光性液晶層の場合は、この目的のために310 nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して露光することが好ましい。

【0086】

(4) カラーフィルター潜像の形成

続いて、このガラス基板に対して、室温で、透過率が3段階に異なり(0%、20%、92%)それぞれの領域が、赤色画素用、緑色画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスクと365 nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、超高压水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギーは青色画素用に対して、 300mJ/cm^2 であった。

【0087】

(5) 発色

フォトマスクを取り除き、ホットプレート上にて120°Cの温度で3分間保持して、感光性樹脂層を発色させた。

【0088】

(6) 固定

次にホットプレート上にて100°Cの温度で1分間保持して、310 nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、同じ超高压水銀灯にて、全面露光(照射エネルギー 500mJ/cm^2)を行って重合硬化を行った。この操作を窒素雰囲気下で行うことにより、より低照度の照射エネルギーで重合硬化を行うことができる。

さらにフィルター部の硬化を進めるために、200°Cのオーブンで10分間焼成し、赤色画素、緑色画素、青色画素パターンが設けられたカラーフィルター基板を得た。

このフィルターを光学顕微鏡を用いて観察したところ、壁部には着色が無く、

また、隣接する画素間の色の混じりは発生していないことが確認できた。

【0089】

実施例5

「(2) フィルター層の形成」までは実施例4と同じである。

(3) カラーフィルター潜像の形成

続いて、このガラス基板に対して、室温で、つまり感光性液晶層がアモルファスな固体状態または微結晶状態で、透過率が3段階に異なり(0%、20%、92%)それぞれの領域が、赤色画素用、緑色画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスクと365nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、超高压水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギーは青色画素用に対して、 300mJ/cm^2 であった。

【0090】

(4) 仕切壁の形成

このガラス基板を室温で、各画素の輪郭部に相当する部分に幅 $10\mu\text{m}$ で紫外線照射を行った。紫外線照射は310nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して超高压水銀灯を用いて、露光を行った。照射エネルギーは 500mJ/cm^2 であった。

【0091】

(5) 発色

フォトマスクを取り除き、ホットプレート上にて 120°C の温度で3分間保持して、感光性樹脂層を発色させた。

【0092】

(6) 固定

次に、ホットプレート上にて 100°C の温度で1分間保持して、310nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、同じ超高压水銀灯にて、全面露光(照射エネルギー 500mJ/cm^2)を行って重合硬化を行った。この操作を窒素雰囲気下で行うことにより、より低照度の照射エネルギーで重合硬化を行うことができる。

さらにフィルター部の硬化を進めるために、 200°C のオーブンで10分間焼

成し、赤色画素、緑色画素、青色画素パターンが設けられたカラーフィルター基板を得た。

このフィルターを光学顕微鏡を用いて観察したところ、壁部には着色が無く、また隣接する画素間の色の混じりは発生していないことが確認できた。

【0093】

実施例6

「(3) 壁の形成」までは実施例4と同じである。

(4) 発色とパターニング

続いて、このガラス基板をホットプレート上にて120℃の温度で3分間保持して、感光性樹脂層を液晶相へ転移させた。次に透過率が3段階に異なり(0%、20%、92%)それぞれの領域が、赤色画素用、緑色画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスクと365nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、超高压水銀灯にて、露光を行った。照射エネルギーは青色画素用に対して、300mJ/cm²であった。

【0094】

(5) 固定

次に、フォトマスクを取り除きこれをホットプレート上にて100℃の温度で1分間保持して、310nmに透過の中心波長を有する干渉フィルターを介して、同じ超高压水銀灯にて、全面露光(照射エネルギー500mJ/cm²)を行って重合硬化を行った。この操作を窒素雰囲気下で行うことにより、より低照度の照射エネルギーで重合硬化を行うことができる。

このフィルターを光学顕微鏡を用いて観察したところ、壁部には着色が無く、また隣接する画素間の色の混じりは発生していないことが確認できた。

【0095】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、液晶層に仕切壁が形成されており、色分け解像度に優れたコレステリック液晶カラーフィルターを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法の好ましい

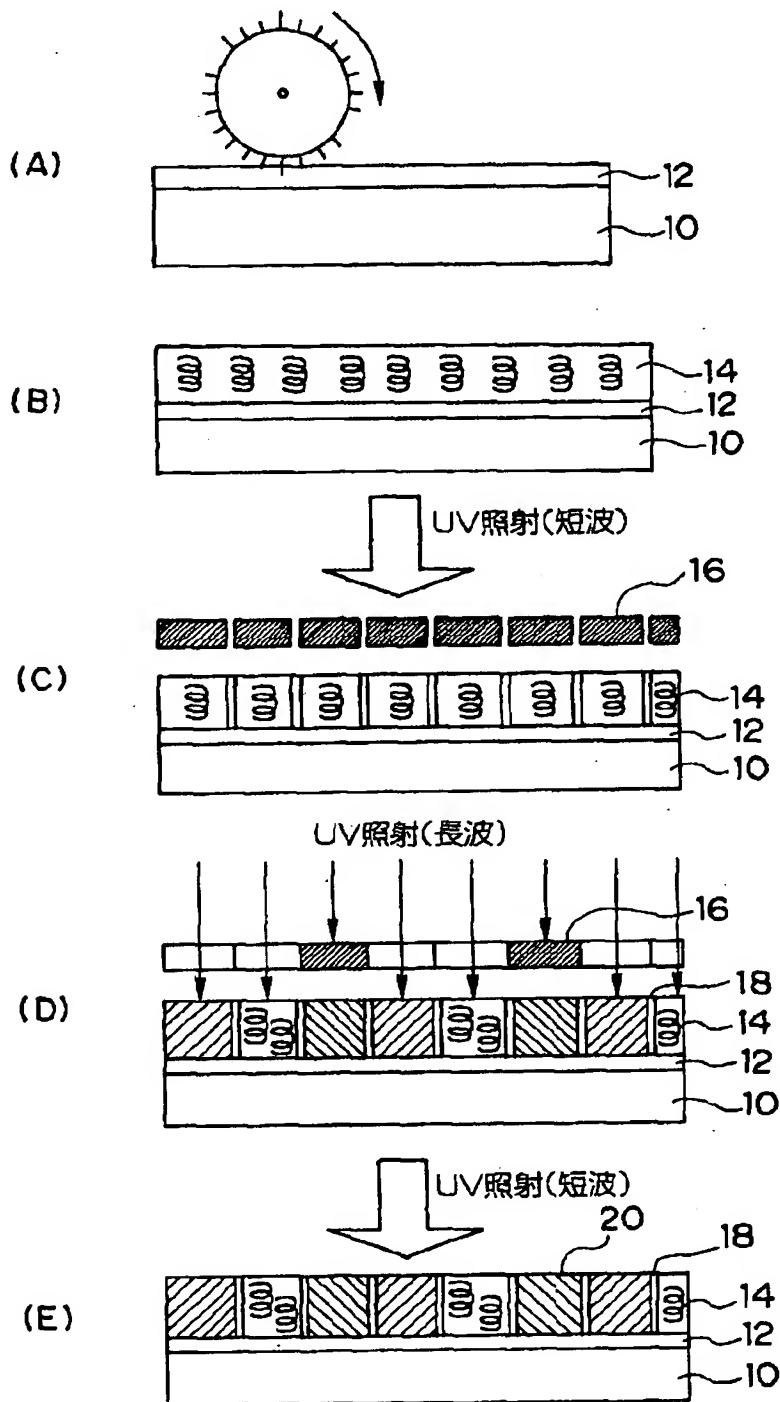
実施の形態を示す工程図である。

【符号の説明】

- 1 0 LCD基板
- 1 2 配向膜
- 1 4 液晶層
- 1 6 仕切壁形成用マスク
- 1 8 仕切壁
- 2 0 画素（色分画）

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色分け解像度に優れたコレステリック液晶カラーフィルターの製造方法の提供。

【解決手段】 液晶化合物と光反応型キラル剤と重合開始剤とを少なくとも含むコレステリック液晶組成物からなる液晶層を形成し、該液晶層に画素を形成する前または後に画素の輪郭部に相当する部分に前記重合開始剤の感光波長の紫外線光でマスク露光し、画素の輪郭部に仕切壁を形成する。仕切壁の形成は、画素の輪郭部に相当する領域に開口部を有するマスクを用いて、紫外線光を照射し、画素の輪郭部分を重合固定する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社